明細書

粘着フィルムおよびそれを用いたメタル製膜方法 技術分野

[0001] 本発明は、半導体ウエハ回路非形成面へのメタル製膜用粘着フィルムに関し、更に詳しくはメタル製膜時にメタル非製膜面の損傷やウエハへの汚染を抑制する粘着フィルムおよびそれを用いたメタル製膜方法に関する。本発明により、メタル非製膜面の洗浄工程を省けるなど工程の合理化が実現でき、生産性向上を図ることができる。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスにおける高温処理工程の一つとして、半導体ウェハの回路非形成面(以下、半導体ウェハ裏面という)を研削後、該面にメタルを製膜するプロセスが挙げられる。

従来は、表面保護粘着フィルムを貼り合せた半導体ウェハを300μm程度の厚みに研削したのち、表面保護用粘着フィルムを剥離し、半導体ウェハ裏面にメタルを製膜する方法が行われていた。しかし、今日デバイスの小型、高機能化に伴い半導体ウェハ製造プロセスの技術革新が進み、極薄チップ化に対応した半導体ウェハの製造プロセスに変化しつつある。このような状況の中、極薄半導体ウェハをサポートする半導体ウェハ表面保護材料の開発が盛んに行われている。例えば、特開2001-77304号公報には、耐熱性樹脂を含浸・硬化してなる樹脂複合無機基板がサポート材として開示されている。しかし、このサポート材では、基板と半導体ウェハを接合するための設備投資が必要であり、また接合方法は高温条件が必要な熱圧着法であり、更にサポート材は水蒸気などを用いて高温で剥離されるため、半導体ウェハ表面の素子破壊などが生ずる問題がある。

[0003] 一方、メタル非製膜面の損傷や汚染を防止する方法としてレジストなどの部材を塗布する方法が知られている。しかしこの方法ではメタル製膜後にメタル非製膜面のレジストを溶剤などで除去する工程が必要となり、作業の煩雑性や環境問題の面から生産上大きな障害となっていた。また、近年メタル製膜を行う被着体の形状も多様化し

メタル非製膜面の表面が複雑化しており、溶剤洗浄してもレジストがメタル非製膜面に残存する場合がある。また被着体自身が薄層化しておりレジストなどが不均一に塗布された場合、メタル製膜時に被着体が損傷または破損する問題が指摘されており、これに代わる簡易的にメタル非製膜面を保護することができる部材が強く望まれている。

発明の開示

[0004] 本発明の目的は、半導体製造プロセスにおける半導体ウエハの回路非形成面にメタル製膜を行う工程において、メタル非製膜面の損傷及び汚染を抑制でき、またメタル製膜工程をより合理化できる粘着フィルムおよびそれを用いたメタル製膜方法を提供することである。

本発明者らは鋭意検討した結果、ガス透過度が、5. Occ/m²・day・atm以下であるフィルムを少なくとも1層積層した基材フィルムを用いた粘着フィルムが、メタル製膜時のメタル非製膜面の保護に最適であることを見出し本発明に至った。

[0005] 即ち、本発明は、

第一には、半導体ウェハ回路非形成面のメタル製膜方法であって、ガス透過度が5. Occ/m²・day・atm以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された粘着フィルムを半導体ウェハ回路形成面(メタル非製膜面)に貼り付けてメタル製膜することを特徴とする半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法である。

基材フィルムが、金属膜層または金属酸化膜層を有し、かつガス透過度が5.0cc/m²・day・atm以下であるフィルムを少なくとも1層有することは、メタル製膜プロセスにおいて粘着フィルムからのアウトガスを低減できる点で好ましい態様である。

更に、基材フィルムが、ガス透過度が1.0cc/m²・day・atm以下であり、かつ吸水率が1.0重量%以下であるフィルムを少なくとも1層有することは、メタル製膜プロセスにおいて初期(ブランク)真空度に到達するまでの時間を短縮化できる点で好ましい態様である。

更に、前記基材フィルムが、更にエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル及びポリエチレンから選ばれるフィルムを1層有することは、半導体ウェハの破損を防止す

るためのサポート性やクッション性を付与できる点で好ましい態様である。

前記粘着剤層が、150℃における貯蔵弾性率が1×10⁵Pa以上である粘着剤層であることは、粘着フィルム剥離後、半導体ウエハ上への糊残りを抑制できる点で好ましい態様である。

[0006] 第二には、ガス透過度が5. Occ/m²・day・atm以下であるフィルムを少なくとも1 層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜用粘着フィルムである。

ガス透過度が、1.0cc/m²・day・atm以下であり、かつ吸水率が1.0重量%以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムは、メタル製膜プロセスにおいて粘着フィルムからのアウトガスの低減及び、初期(プランク)真空度に到達するまでの時間を短縮化できる点で好ましい態様である。 本発明の粘着フィルムを使用することにより、メタル製膜時のメタル非製膜面の損傷を抑制することができ、生産性の向上を図ることができる。また、メタル非製膜面の汚染が抑制されるので溶剤などでの洗浄工程を省くことができ、作業性の向上も図れる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明について詳細に説明する。

先ず、半導体ウエハ回路非形成面のメタル製膜時におけるメタル非製膜面の保護 方法について説明する。

まず本発明の粘着フィルムを粘着剤層を介して、半導体ウエハのメタル非製膜面に 貼り付ける。次いで、粘着フィルムが貼り付けられた被着体をメタル製膜装置に設置 し、粘着フィルムが貼り付けられていない面にメタルを製膜する。その後、粘着フィル ムを剥離し、メタル製膜された被着体が得られる。被着体は、その後適宜加工される

メタルを製膜する条件は、メタル種(金、ニッケル、チタンなど)や製膜方法(金属蒸着法、メタルスパッタ法)により異なるが、一般的に温度50~200℃、圧力10⁻³~10⁻¹Paの条件で行われる。

[0008] 粘着フィルムの半導体ウエハへの貼り付けは、人手により行うこともできるが、ロール 状の粘着フィルムを取り付けた貼り付け装置で自動に貼ることもできる。粘着フィルム を剥離した後のメタル非製膜面は必要に応じて水洗浄などの湿式洗浄や、プラズマ洗浄などの乾式洗浄を行っても良い。湿式洗浄の場合、超音波洗浄を併用してもよい。これらの洗浄は、メタル非製膜面の汚染状態により適宜選択し実施される。

[0009] 次に本発明の粘着フィルムについて説明する。

本発明の粘着フィルムは、基材フィルムを作成した後、その片面に粘着剤層を形成することにより製造される。粘着剤層に剥離フィルムを貼り合わせた粘着フィルムが粘着剤層の汚染防止から好ましく、剥離フィルムを剥離し露出した粘着剤層の表面を介して被着体に貼り付ける。剥離フィルムを積層する場合には、粘着剤層の汚染を防止するために、剥離フィルムの片面に、粘着剤塗布液を塗布、乾燥して粘着剤層を形成した後、得られた粘着剤層を基材フィルムの片面に転写して製造する方法が好ましい。

[0010] 本発明の粘着フィルムに使用する基材フィルムは、ガス透過度が5. Occ/m²・day ・atm以下であるフィルムを少なくとも1層積層した基材フィルムである。メタル製膜プ ロセスにおいて初期真空度の到達時間を短縮化できる点から、ガス透過度は1.0cc $/m^2$ ・day・atm以下がより好ましく、吸水率は1.0重量%以下が好ましく、更に好ま しくは、0.1重量%以下である。ガス透過度が5.0cc $/m^2 \cdot dav \cdot atm$ 以下のフィルム 層を少なくとも1層有する場合、粘着フィルムからのアウトガスを低減できる効果を発 揮し、メタル形成面の状態が良好になり、その結果半導体ウェハ実装後の電気特性 が良好になるので好ましい。アウトガスの発生は、粘着フィルムを貼り付けた半導体ウ エハの貼り付け端部の粘着フィルムの側面と、基材フィルムの主面が考えられる。基 材フィルムのガス透過度を制限することにより、後者の基材フィルムの主面からのアウ トガスを遮蔽することができるので、アウトガスを低減する効果が大きい。また、この効 果によりメタル製膜プロセスにおいて初期真空到達度までの時間を短縮化でき、作 業性の向上にもつながる。また、メタル製膜プロセスにおいてアウトガス発生による真 空度未達状態での製膜を防止でき、またメタル製膜中にアウトガスが発生することに よる製膜不良も防止できる。これらの物性を満たすフィルムとして、金属膜層や金属 酸化膜層を有するフィルムや液晶ポリマーフィルムなどが挙げられる。また、これらの フィルムにエチレン一酢酸ビニル共重合体、ポリエステル及びポリエチレンなどから選

ばれるフィルムと積層した基材フィルムも用いることができる。但し、この場合メタル製膜工程の加温真空条件を鑑みて、ガス透過度が5. Occ/m²・day・atm以下であるフィルム層は粘着剤層側ではなく、基材フィルムの最外層に位置するフィルム構成が好ましい。

[0011] 金属膜としては、代表的にはアルミニウム等の金属の蒸着膜が挙げられ、金属酸化 膜としては、ケイ素、チタン、アルミニウム等の金属の酸化膜が挙げられる。

金属酸化膜層を形成する方法として、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエ ス

テル等のフィルムに、ケイ素、チタンやアルミニウムなどの酸化物を塗布または蒸着して形成する方法が挙げられる。金属層および金属酸化膜層の厚みは、1~50nmが好ましく、より好ましくは、1~30nmである。

フィルムの厚みは、10~200μm程度が好ましい。また、エチレン一酢酸ビニル共重 合体、ポリエステル及びポリエチレンから選ばれるフィルムと積層した複合基材フィル ムの厚みは、50~300μm程度が好ましい。

金属蒸着膜フィルムとして、東セロ(株)製の蒸着加工フィルム等が、金属酸化膜蒸着フィルムとしては、三菱樹脂(株)製の商品名テックバリア等が挙げられる。液晶ポリマーフィルムとして、(株)クラレ製の商品名:ベクスターおよびジャパンゴアテック(株)製の商品名BIAC(R)等が挙げられ、ポリエステルとして、帝人デュポンフィルム製の商品名:テオネックスおよびテトロン等が挙げられる。

[0012] 本発明の粘着フィルムの粘着剤層を構成する粘着剤は、メタル製膜時の加温条件下でも粘着剤として機能するものであれば良く、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤が好ましく使用できる。その厚みは3~100 μ mが好ましい。粘着フィルム剥離時に、メタル非製膜面を汚染しない粘着剤が好ましい。

特に、メタル製膜プロセスで高温に曝されることにより粘着力が大きくなり過ぎないように、またメタル非製膜面の汚染が増加しないように、粘着剤は反応性官能基を有する架橋剤や過酸化物、放射線等により高密度に架橋されたものが好ましい。粘着剤層の150℃における貯蔵弾性率は1×10⁵Pa以上が好ましく、より好ましくは、1×10⁶Pa以上である。更に、200℃における貯蔵弾性率は1×10⁵Pa以上が好ましく、より

好ましくは、1×10⁶Pa以上である。

[0013] 以下に粘着剤層として、アクリル系粘着剤を用いる方法を例示するがこれに限定されるものではない。

粘着剤層は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー単位(A)、架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー単位(B)および2官能性モノマー単位(C)を乳化重合して得られた共重合体に、凝集力を上げ粘着力を調整するため官能基を1分子中に2個以上有する架橋剤を加えた溶液またはエマルション液を用いて形成する。溶液で形成する場合は、乳化重合で得られたエマルション液からアクリル系粘着剤を塩析等で分離し溶剤等に再溶解して溶液にする。アクリル系樹脂は、分子量が大きい場合、溶剤への溶解性が低く溶解しない場合が多いので、コスト的な観点からエマルション液のまま使用することが好ましい。

- [0014] モノマー単位(A)を構成するモノマー(A)としては、炭素数1~12程度のアルキル 基を有するアクリル酸アルキルエステル又はメタアクリル酸アルキルエステル[以下、これらを総称して(メタ)アクリル酸アルキルエステルという]が挙げられる。好ましくは、炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ー2~エチルへキシルが挙げられる。これらは単独で使用しても、また、2種以上を混合して使用してもよい。モノマー(A)の使用量は粘着剤の原料となる全モノマーの総量中に、通常、10~98.9重量%の範囲で含ませることが好ましい。更に好ましくは85~95重量%である。モノマー(A)の使用量をかかる範囲とすることにより、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー単位(A)を10~98.9重量%、好ましくは85~95重量%含むポリマーが得られる。
- [0015] 架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー単位(B)を構成するモノマー(B)としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、メサコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、アクリル酸グリンジル、メタクリル酸グリンジル、アクリル酸一2ーヒドロキシエチル、メタクリル酸ー2ーヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ターシャ

ループチルアミノエチルアクリレート、ターシャループチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ー2ーヒドロキシエチル、メタクリル酸ー2ーヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。これらの一種を上記主モノマー(A)と共重合させてもよいし、また2種以上を共重合させてもよい。架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー(B)の使用量は、粘着剤の原料となる全モノマーの総量中に、通常、1~40重量%の範囲で含まれていることが好ましい。更に好ましくは、1~10重量%である。而して、モノマー組成とほぼ等しい組成の構成単位(B)を有するポリマーが得られる。

粘着剤は、150~200℃の温度範囲で1×10⁵Pa以上の貯蔵弾性率を有するのが 好ましいので、2官能モノマー(C)を共重合することによって架橋方式を改良し、凝集 力を維持することが好ましい。2官能モノマー(C)として、メタクリル酸アリル、アクリル 酸アリル、ジビニルベンゼン、メタクリル酸ビニル、アクリル酸ピニルや、両末端がジア クリレートまたはジメタクリレートで主鎖の構造がプロピレングリコール型の化合物[日 本油脂(株)製、商品名;PDP−200、同PDP−400、同ADP−200、同ADP-400] 、テトラメチレングリコール型の化合物[日本油脂(株)製、商品名;ADT-250、同A DT-850]及びこれらの混合型の化合物[日本油脂(株)製、商品名:ADET-1800 、同ADPT-4000]等が挙げられる。

[0016] 2官能モノマー(C)を乳化共重合する場合、モノマー(C)は全モノマー中に0.1~30重量%含むことが好ましい。更に好ましくは0.1~5重量%である。而して、モノマー組成とほぼ等しい組成の構成単位(C)を有するポリマーが得られる。

上記粘着剤を構成する主モノマー(A)及び架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマー(B)の他に、界面活性剤としての性質を有する特定のコモノマー(以下、重合性界面活性剤と称する)を共重合してもよい。重合性界面活性剤は、主モノマー及びコモノマーと共重合し、乳化重合する場合には乳化剤として作用する。重合性界面活性剤を用いて乳化重合したアクリル系粘着剤は、界面活性剤によるウェハ表面の汚染が生じないので好ましい。重合性界面活性剤を使用した場合、粘着剤に起因する僅かな汚染が生じた場合でも、メタル非製膜面を水洗することにより容易に汚染を除去することが可能となる。

- [0017] 重合性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入した化合物〔第一工業製薬(株)製;商品名:アクアロンRN-10、同RN-20、同RN-30、同RN-50等〕、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの硫酸エステルアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入した化合物〔第一工業製薬(株)製;商品名:アクアロンHS-10、同HS-20等〕、及び分子内に重合性二重結合を持つスルホコハク酸ジエステル系化合物〔花王(株)製;商品名:ラテムルS-120A、同S-180A等〕等が挙げられる。更に必要に応じて、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等の重合性二重結合を有するモノマーを共重合してもよい。
- [0018] アクリル系粘着剤の重合方法としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等が挙げられる。粘着剤の製造コスト、モノマーの官能基の影響及び半導体ウェハ表面へのイオン汚染の影響等を等慮すればラジカル重合が好ましい。ラジカル重合で使用するラジカル重合開始剤としては、ベングイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジーターシャループチルパーオキサイド、ジーターシャルーアミルパーオキサイド等の有機過酸化物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル、2,2'ーアゾビスー2ーメチルブチロニトリル、4,4'ーアゾビス-4-

シアノバレリックアシッド等のアゾ化合物が挙げられる。

[0019] 乳化重合法により重合する場合には、これらのラジカル重合開始剤のうち、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の水溶性の無機過酸化物、4,4'ーアゾビスー4ーシアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持った水溶性のアゾ化合物が好ましい。半導体ウェハ表面へのイオン汚染を考慮すれば、過硫酸アンモニウム、4,4'ーアゾビスー4ーシアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を有するアゾ化合物が更に好ましく、4,4'ーアゾビスー4ーシアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を有するアゾ化合物が更に好ましく、4,4'ーアゾビスー4ーシアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を有するアゾ化合物が特に好ましい。

更に、粘着剤層がメタル製膜時の温度条件下でも、粘着剤として充分機能するように粘着力や剥離性を調整する方法として、粒子バルクを架橋しエマルション粒子の

凝集力を維持する方式が挙げられる。

- [0020] 架橋性の官能基を1分子中に2個以上有する架橋剤を加えることにより、アクリル系 粘着剤が有する官能基と反応して粘着力及び凝集力を調整することができる。架橋 剤としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエー テル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエー テル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエ ーテル、レソルシンジグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物、テトラメチレンジイ ソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトルエンジイ ソシアネート3付加物、ポリイソシアネート等のイソシアネート系化合物、トリメチロール プロパンートリー β ーアジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタンートリー β ーアジ リジニルプロピオネート、N, N'ージフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボ キシアミド)、N, N'ーヘキサメチレンー1, 6ービス(1ーアジリジンカルボキシアミド)、N , N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパン-トリーβー(2-メチルアジリジン)プロピオネート等のアジリジン系化合物、N, N, N', N'ーテトラグリシジルーmーキシレンジアミン、1,3-ビス(N,N'ージグリシジルアミノメ チル)シクロヘキサンの4官能性エポキシ系化合物及びヘキサメトキシメチロールメラ ミン等のメラミン系化合物が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上 を併用してもよい。
- [0021] 架橋剤は、通常架橋剤中の官能基数がアクリル系粘着剤中の官能基数よりも多くならない程度の範囲で使用する。しかし、架橋反応で新たに官能基が生じる場合や、架橋反応が遅い場合等、必要に応じて過剰に使用してもよい。好ましい含有量は、アクリル系粘着剤100重量部に対し、架橋剤0.1~15重量部である。含有量が少ない場合、粘着剤層の凝集力が不十分となり、150~200℃での弾性率が1×10⁵Pa以下になり耐熱特性が欠如する場合がある。その結果、粘着剤層に起因する糊残りを生じ易くなる。また粘着力が高くなり過ぎて、自動剥がし機で粘着フィルムをメタル非製膜面から剥離する際に剥離トラブルが発生しメタル製膜された被着体を破損する場合がある。一方、架橋剤の含有量が多い場合、粘着剤層とメタル非製膜面との密着力が弱くなり、メタル製膜中に粘着フィルムが剥離し、メタル非製膜面を汚染す

ることがある。

- [0022] 本発明に用いる粘着剤塗布液には、上記の特定の2官能モノマーを共重合したアクリル系粘着剤、架橋剤の他に粘着特性を調整するためにロジン系、テルペン樹脂系等のタッキファイヤー、各種界面活性剤等を、本発明の目的に影響しない程度に適宜含有してもよい。また、塗布液がエマルション液である場合は、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等の造膜助剤を本発明の目的に影響しない程度に適宜添加してもよい。造膜助剤として使用されるジエチレングリコールモノアルキルエーテル及びその誘導体が、粘着剤層中に多量に残存する場合、洗浄ではメタル非製膜面の汚染を除去できなくなることがあるので、造膜助剤として易揮発性のものを使用し、粘着剤層中への残存量を低くすることが好ましい。
- [0023] 基材フィルムまたは剥離フィルムの片表面に粘着剤塗布液を塗布する方法としては従来公知の塗布方法が使用でき、例えばロールコーター法、リバースロールコーター法、グラビアロール法、バーコート法、コンマコーター法、ダイコーター法等が使用できる。塗布された粘着剤の乾燥条件には特に制限はないが、一般的には、80~200℃の温度範囲において10秒~10分間乾燥することが好ましい。更に好ましくは、80~170℃において15秒~5分間乾燥する。架橋剤と粘着剤との架橋反応を十分に促進させるために、粘着剤塗布液の乾燥後に、更に粘着フィルムを40~80℃において5~300時間程度加熱してもよい。

実施例

- [0024] 以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。尚、実施例に示した 各種物性値は下記の方法で測定した。
 - 1. 貯蔵弾性率(Pa)

粘着フィルムの粘着剤層の部分を厚さ1mmまで積層し粘弾性測定用サンプルを作製する。サンプルを直径8mmの円形に切断し、動的粘弾性測定装置(レオメトリックス社製:形式:RMS-800)を用いて、150℃及び200℃において貯蔵弾性率を測定する。測定周波数は1Hzとし、歪みは0.1~3%とする。

2. 汚染性評価

シリコンミラーウェハ(直径:5インチ、厚み:725 μm)の表面に試料用の粘着フィルムをその粘着剤層を介して、シリコンミラーウェハの全表面に貼り付け、ウェハの裏面に3.の条件でメタルを製膜する。その後、粘着フィルムを剥離(日東精機(株)製、型式:HR8500II)し、ウェハ表面をレーザーフォーカス顕微鏡(KEYENCE製、形式:VF-7510、VF-7500、VP-ED100)を用いて250倍率で観察する。評価基準は、次の通りである。〇:糊残り無し。×:糊残りあり。

3. メタル製膜評価

メタル製膜装置に粘着フィルム付きウェハを装着し、排気する。チャンパー内が10⁻⁵Paに到達した時点で、Ti, NiおよびAuの製膜をそれぞれ開始する。真空到達時間が30分以上の場合、メタル製膜を実施せずにメタル製膜評価×とする。また、30分以内に真空到達し、いずれのメタルも良好に製膜できた場合は、メタル製膜評価Oとする。

4. ガス透過度

サンプルフィルムを20℃、65%湿度、1気圧の環境下に24時間放置後、JIS K 7126に準じて測定する。

5. 吸水率

23℃の純水中にサンプルを24時間浸漬し、その後の重量増分を浸漬前との重量比で表す。

また、金属酸化膜層の形成は、下記の方法で行った。

ケイ素、チタンおよびアルミニウムを酸素の存在下、基材フィルムへ真空蒸着する ことにより酸化膜を形成する。酸化膜の厚みは10nmとなるように製膜する。

[0025] (実施例1)

アルミニウムの酸化膜層を10nm形成したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み 50μ m、ガス透過度 $4.8cc/m^2$ ・day・atm、吸水率0.05重量%)の酸化膜層を形成していない側に、150 における貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)を形成し粘着フィルム1を作成した。

なお、粘着剤層は、架橋剤との架橋点を形成する官能基モノマー(アクリル酸)5. 0重量%、粒子内の凝集力を制御する2官能基モノマー(ADET-1800)5.0重量 %、アクリル酸エステル(メタクリル酸メチル、アクリル酸プチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル)90重量%の乳化共重合体100重量部に、5.0重量部の架橋剤(ポリグリセロールポリグリシジルエーテル)を配合した粘着剤を使用した。

シリコンミラーウェハに粘着フィルム1を貼り付け、Ti、NiおよびAuのメタル製膜を それぞれ実施した。各メタル製膜は、圧力10⁻⁵Pa以下、チャンバー内の温度は、12 0~150℃で行った。Ni製膜は若干高い温度で行った。製膜したのち、粘着フィルム 1を剥離し、シリコンミラーウェハの汚染性を評価した。結果を表1に示す。

[0026] (実施例2)

アルミニウムの酸化膜層を10nm形成したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み 50μ m、ガス透過度4.8cc/ m^2 ・day・atm、吸水率は0.05重量%)の酸化膜層を形成していない面とエチレン一酢酸ビニル共重合体のフィルム(厚み 120μ m)を積層した基材フィルムに、150℃における貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)をエチレン一酢酸ビニル共重合体層側に形成し粘着フィルム2を作成した。

なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。

実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表1に示す。

[0027] (実施例3)

アルミニウムの酸化膜層を10nm形成したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み50 μ m、ガス透過度4.8cc/m²・day・atm、吸水率は0.05重量%)の酸化膜層を形成していない面とポリエチレンフィルム(厚み50 μ m)を積層した積層フィルムを作成し、150℃における貯蔵弾性率が5.5×10⁵Paの粘着剤層(20 μ m)をポリエチレンフィルム側に形成し粘着フィルム3を作成した。

なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。 実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表1に示す。

[0028] (実施例4)

チタンの酸化膜層を10nm形成したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み50μm、ガス透過度4.65cc/m²・day・atm、吸水率は0.05重量%)の基材フィルムの酸化膜層を形成していない面に、150℃における貯蔵弾性率が5.5×10⁵Paの粘着剤層(20μm)を形成し粘着フィルム4を作成した。

なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。 実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表1に示す。

[0029] (実施例5)

ケイ素の酸化膜層を10nm形成したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み50 μ m、ガス透過度0.80cc/ m^2 ・day・atm、吸水率は0.05重量%)の基材フィルムの酸化膜層を形成していない面に、150 Cにおける貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層 $(20 \, \mu$ m)を形成し粘着フィルム5を作成した。

なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。 実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表1に示す。

[0030] (実施例6)

液晶ポリマーフィルム(登録商標:ベクスター、クラレ株式会社製、厚み $50\,\mu\,\mathrm{m}$ 、ガス透過度 $0.30\,\mathrm{cc/m}^2\cdot\mathrm{day}\cdot\mathrm{atm}$ 、吸水率 $0.04\,\mathrm{m}$ 量%)に、 $150\,\mathrm{C}$ における貯蔵 弾性率が $5.5\,\mathrm{X}\,10^5\,\mathrm{Pa}$ の粘着剤層 $(20\,\mu\,\mathrm{m})$ を形成し粘着フィルム6を作成した。

なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。

実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表1に示す。

[0031] (実施例7)

液晶ポリマーフィルム(登録商標:ベクスター、クラレ株式会社製、厚み 50μ m、ガス透過度0.30cc/ m^2 ・day・atm、吸水率0.04重量%)とエチレン一酢酸ビニル共重合体フィルム(厚み 120μ m)を積層した基材フィルムのエチレン一酢酸ビニル共重合体フィルム面に、150℃における貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)を形成し粘着フィルム7を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。

実施例1と同様の評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0032] (実施例8)

液晶ポリマーフィルム(登録商標:ベクスター、クラレ株式会社製、厚み 50μ m、ガス透過度0.30cc/ m^2 ・day・atm、吸水率0.04重量%)、ポリエチレンテレフタレートのフィルム(厚み 50μ m)、エチレン一酢酸ビニル共重合体のフィルム(厚み 120μ m)をこの順で積層した基材フィルムのエチレン一酢酸ビニル共重合体フィルムの面

に、150℃における貯蔵弾性率が5.5×10⁵Paの粘着剤層(20 µ m)を形成し粘着フィルム8を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。 実施例1と同様の評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0033] (実施例9)

液晶ポリマーフィルム(登録商標:ベクスター、クラレ株式会社製、厚み 50μ m、ガス透過度0.30cc/ m^2 ·day·atm、吸水率0.04重量%)、ポリエチレンナフタレートフィルム(厚み 50μ m)およびエチレン一酢酸ビニル共重合体のフィルム(厚み 120μ m)をこの順で積層した基材フィルムのエチレン一酢酸ビニル共重合体のフィルム面に、150°Cにおける貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)を形成し粘着フィルム9を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様の評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0034] (実施例10)

液晶ポリマーフィルム(登録商標:ベクスター、クラレ株式会社製、厚み 50μ m、ガス透過度0.30cc/ m^2 ·day·atm、吸水率0.04重量%)およびポリエチレンフィルム(厚み 50μ m)を積層した基材フィルムに、150Cにおける貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)を形成し粘着フィルム10を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。

実施例1と同様の評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0035] (実施例11)

液晶ポリマーフィルム(登録商標:ベクスター、クラレ株式会社製、厚み 100μ m、ガス透過度0.95cc/ m^2 ·day·atm、吸水率0.04重量%)に、150°Cにおける貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)を形成し粘着フィルム11を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。

実施例1と同様の実験を行った。得られた結果を表1に示す。

[0036] (実施例12)

液晶ポリマーフィルム(登録商標:ベクスター、クラレ株式会社製、厚み 50μ m、ガス透過度0.35cc/ m^2 ·day·atm、吸水率0.95重量%)に、150℃における貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層 $(20 \mu$ m)を形成し粘着フィルム12を作成した。

なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。 実施例1と同様に評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0037] (比較例1)

酸化膜層を形成していないポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み 50μ m、ガス透過度50cc/ m^2 ·day·atm、吸水率は0.05重量%)に、150Cにおける貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層 (20μ m)を形成し粘着フィルム13を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表2に示す。

[0038] (比較例2)

アルミニウムの酸化膜層を10nm形成したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み 50μ m、ガス透過度5.3cc/ m^2 ·day·atm、吸水率は0.05重量%)の酸化膜層が形成されていない面に、150Cにおける貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)を有する粘着フィルム14を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表2に示す。

[0039] (比較例3)

ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み50 μ m、ガス透過度50cc/ m^2 ・day・at m、吸水率は0.05重量%)とエチレン一酢酸ビニル共重合体のフィルム (厚み120 μ m、ガス透過度40cc/ m^2 ・day・atm)を積層した基材フィルムのエチレン一酢酸ビニル共重合体層側に、150 $^{\circ}$ における貯蔵弾性率が5.5 \times 10 5 Paの粘着剤層 (20 μ m)を形成し粘着フィルム15を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表2に示す。

[0040] (比較例4)

ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み50 μ m、ガス透過度50cc/ m^2 ・day・at m、吸水率は0.05重量%)とポリエチレンフィルム (厚み50 μ m、ガス透過度6.0cc/ m^2 ・day・atm)を積層し、ポリエチレン側に150℃における貯蔵弾性率が5.5×10 5 Paの粘着剤層 (20 μ m)を形成し粘着フィルム16を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様にメタル製膜を実施した。得ら

れた結果を表2に示す。

[0041] (比較例5)

ポリイミドフィルム (厚み50 μ m、ガス透過度490cc/ m^2 ・day・atm、吸水率2.0 重量%) に、150 $^{\circ}$ における貯蔵弾性率が5.5 \times 10 5 Paの粘着剤層(20 μ m)を形成し粘着フィルム17を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様の実験を行った。得られた結果を表2に示す。

[0042] (比較例6)

ポリフェニレンサルファイドフィルム(厚み 50μ m、ガス透過度250cc/m 2 ·day·atm、吸水率0.1重量%)に、150°Cにおける貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層(20μ m)を形成し粘着フィルム18を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様の実験を行った。得られた結果を表2に示す

[0043] (比較例7)

ポリプロピレンフィルム (厚み50 μ m、ガス透過度2000cc/ m^2 ・day・atm、吸水率0.8重量%)に、150 Cにおける貯蔵弾性率が5. 5×10^5 Paの粘着剤層 (20μ m)を形成し粘着フィルム19を作成した。なお、粘着剤層は、実施例1と同一の粘着剤を使用した。実施例1と同様の実験を行った。得られた結果を表2に示す。

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	安施例 4	安括金5	実施のある
金属酸化膜の金属	T#?=#A	¥4=541	742=94	44)	州 寨	1
金属酸化膜厚 [n m]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
A	ま。りエチレンテレフカレート	* 9エチレンテレフタレート	オーソテレンテレフタレート	オーリテレンテレンチレート	★。りエチレンテレフカレート	ペクスター
基材74%構成		5分-酢酸ピンチ 重合体	本 リエチレン			
A 層のか、X透過度	4.8	4, 8	4.8	4.65	8 .0	0.30
[cc/m² · day.atm]						
粘着剂弹性率 [P	5. 5×10 ⁵	5, 5×10 ⁶	5. 5×10 ⁶	5, 5×10 ⁶	5. 5×10 ⁶	5. 5×10 ⁶
外數膜評価	0	0	0	0	0	0
污染性評価	0	0	0	0	0	0
A		T				

(表1続き)

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例1.1	実施例12
金属酸化膜の金属	-	I	•			•••
¥	~9X9~	~ 128-	~ 1XI-	~\$X\$~	-4×4.v	-4×6.
基材7/MA構成 B	エチレンー酢酸ピニル共 重合体	ま。りエチレンテレフタレート	ま。チェチレンナフタレート	お りエチレン		
၁		ゴツ-酢酸ピゴ共 重合体	3月27-計設に、30共 重合体			
A 層のか、A透過度	0.30	0.30	0.30	0.30	0.95	0.35
[cc/m² · day · atm]						
A 層の吸水率 [%]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.95
粘着剤弹性率 [Pa]	5, 5×10 ⁶	5. 5×105	5. 5×10 ⁵	5. 5×10 ⁵	5.5×10°	5. 5×10 ⁶
///製膜評価	0 .	0	0	0	0	0
汚染性評価	0	0	0	0	0	.o

[表2]

•

21

	比較例1	比較例 2	比較例3	比較例4
金属酸化膜の金属		7N?=9A	-	
金属酸化膜厚み [nm]	,	1.0	l	
基材7/1/4構成 A	木 9エチレンテレフタレート	お。りょうシンテンフタレート	木" りエチンンテレフタレート	お。りエチンンテレフタレート
B			37V~酢酸":34共重合体	す。 リエチレン
A 層のか、ス透過度	5.0	5.3	5.0	5.0
[cc/m²-day-atm]				
粘着剤弾性率 [Pa]	5. 5×10 ⁵	5. 5×10 ⁶	5. 5×10 ⁸	5. 5×10 ⁶
)外製膜評価	×	×	×	×
污染性評価	1	- Tana	1	

1

(表2続き)

	比較例5	比較例 6	比較例7
金属酸化膜の金属	 	1	
基村74MA構成	* 1/5/1*	ま。リフェニレンサルファイト。	ポリア・ロピ・レン
基材74MAのがみ透過度 [cc/m*・day・atm]	4 9 0	250	2000
基村フィルムの吸水率 [%]	2.0	0.1	0.8
粘着剤弾性率 [Pa]	5.5×10 ⁵	5.5×10 ⁵	5.5×10 ⁵
////製膜評価	×	×	×
污染性評価	•		

産業上の利用可能性

[0044] 本発明は、半導体ウエハのメタル製膜時のメタル非製膜面の損傷を防止し、ウエハ表面

の汚染の低減も図ることのできる粘着フィルムに関し、本発明の粘着フィルムでメタル 非製膜面を保護することにより、半導体製造工程において溶剤による洗浄工程を省 くことができ、更にメタル非製膜面の汚染性の低減も図ることができるので、生産性、 作業性が向上し産業上有用な発明である。

請求の範囲

- [1] 半導体ウェハ回路非形成面のメタル製膜方法であって、ガス透過度が5.0cc/m²・day・atm以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された粘着フィルムを半導体ウェハ回路形成面(メタル非製膜面)に貼り付けてメタル製膜することを特徴とする半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法
- [2] 基材フィルムが、金属膜層または金属酸化膜層を有し、かつガス透過度が5.0cc/m²・day・atm以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法。
- [3] 基材フィルムが、ガス透過度が1.0cc/m²・day・atm以下であり、かつ吸水率が1.0 重量%以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法。
- [4] 基材フィルムが、更にエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル及びポリエチレンから選ばれるフィルムを1層有することを特徴とする請求の範囲第1項〜第3項いずれかに記載の半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法。
- [5] 粘着剤層が、150℃における貯蔵弾性率が1×10⁵Pa以上である粘着剤層であることを特徴とする請求の範囲第1項〜第3項いずれかに記載の半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法。
- [6] ガス透過度が5. Occ/m²・day・atm以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜用粘着フィルム。
- [7] ガス透過度が1. Occ/m²・day・atm以下であり、かつ吸水率が1.0%以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜用粘着フィルム。

	関する分野の分類(国際特許分類(I PC)) ' H01L21/02, H01L21/304	, H01L21/68, C09j7/0	2
	うった分野		
	最小限資料(国際特許分類(IPC)) 、H01L21/02, H01L21/304	, H01L21/68, C09J7/0	2
日本国実用新 日本国公開実 日本国実用新 日本国登録実	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの 案公報 1922-1996年 用新案公報 1971-2004年 案登録公報 1996-2004年 用新案公報 1994-2004年		-
国際調査で使用	用した電子データベース(データベースの名称、	、調査に使用した用語)	
	ると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する。	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-238914 A 2003.08.27,全文(ファ		1-7
A	JP 2003-173994 A 2003.06.20,全文 & US 2003/006457		1 – 7
A	JP 9-186121 A (三井) 1997.07.15,全文 (ファ		1-7
▼ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ▼ プラントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による関示、使用、展示等に冒及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了	7した日 18.11.2004	国際調査報告の発送日 07.12	.2004
日本国	D名称及びあて先 国特許庁(ISA/JP) 耶便番号100-8915 耶千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 大嶋 洋一 電話番号 03-3581-1101	4L 9170 内線 6764

国際出願番号 PCT/JP2004/012506

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-100589 A (株式会社日立製作所) 2002.04.05,全文,第1,9,13図 (ファミリーなし)	1-7
Ą	JP 2002-270676 A (株式会社日立製作所) 2002.09.20,全文,第1,8図(ファミリーなし)	1-7
	·	
	•	-
i.		
	•	